

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-065640

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

G01J 1/50

C09K 9/00

G01J 1/02

(21)Application number : 10-232452

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

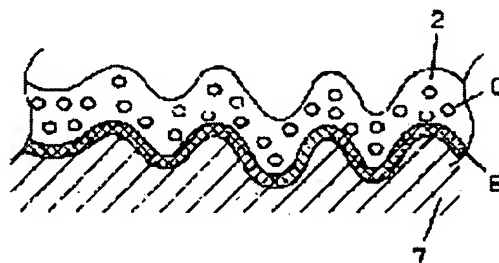
(22)Date of filing : 19.08.1998

(72)Inventor : TANAHASHI ICHIRO
SUGANO HIROSHI
OBARA NAOKI(54) ULTRAVIOLET RAY-SENSITIVE, COLOR-DEVELOPING ELEMENT AND ITS
MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a sensitivity and reliability to ultraviolet rays and obtain a superior uniformity by holding with a paper or fiber coated with an inorganic substance, an ultraviolet ray-sensitive, color-developing material in which metallic ions aggregate, grow irreversibly to be metallic fine particles and generate color when ultraviolet rays are irradiated.

SOLUTION: A material such as metal alkoxide, a solvent and the like is mixed to prepare a sol A. The sol is applied to an ion exchange filter paper 7 and turned to a gel. The filter paper is coated with a silica 6. Moreover, KAuCl₄ is added to the material to prepare a sol B. The sol is applied to the ion exchange filter paper 7 and turned to a gel. An ultraviolet ray-sensitive, color-



developing material consisting of an Au ion 0 and a silica matrix 2 is held to the filter paper. A beer bottle is coated with a sheet and the ultraviolet ray-sensitive, color-developing element is attached to an outside front face of the bottle. The bottle is left at a place where the sun light is shed. The element generates color and turns to vivid brown. The color of the ultraviolet ray-

Best Available Copy

sensitive, color-developing element once colored never disappears even if the element is left at a dark place. It is accordingly possible to confirm whether the beer is exposed to ultraviolet rays when transported, preserved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	25.12.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	17.12.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3422260
[Date of registration]	25.04.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-01006
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	16.01.2003
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開2000-65640

(P2000-65640A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 1 J 1/50		G 0 1 J 1/50	2 G 0 6 5
C 0 9 K 9/00		C 0 9 K 9/00	C
G 0 1 J 1/02		G 0 1 J 1/02	G

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L. (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平10-232452	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成10年8月19日(1998.8.19)	(72)発明者	棚橋 一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72)発明者	菅野 浩 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74)代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

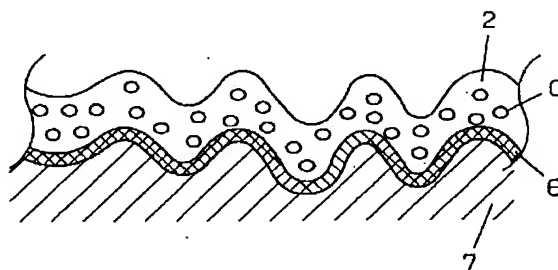
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線感知発色素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紫外線照射により不可逆的に発色する紫外線感知発色材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 シリカで被覆された濾紙に、0.05 m o 1%のAuとエチレングリコールを含んだシリカゾルからなる紫外線感知発色材料を担持し、この紫外線感知発色素子を作製し、この素子を太陽光に1時間曝した。太陽光中の紫外線により、Au微粒子の成長による表面プラズモン吸収に基づく茶色の発色が見られ、この反応は不可逆であった。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を無機物質で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成の紫外線感知発色素子。

【請求項 2】 金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成の紫外線感知発色素子。

【請求項 3】 金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を無機物質で被覆した紙あるいは繊維に担持し、さらにこの紫外線感知発色材料上に光学的に透明なシートあるいはテープを設置した構成の紫外線感知発色素子。

【請求項 4】 金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持し、さらにこの紫外線感知発色材料上に光学的に透明なシートあるいはテープを設置した構成の紫外線感知発色素子。

【請求項 5】 金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となる粉末状またはタブレット状の紫外線感知発色材料を少なくとも片方が光学的に透明なシートあるいはテープに挟み込んだ構成の紫外線感知発色素子。

【請求項 6】 被覆した無機物質が酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線感知発色素子。

【請求項 7】 被覆した樹脂がフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリルースチレンコポリマー、及び澱粉のりから選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 2 に記載の紫外線感知発色素子。

【請求項 8】 金属微粒子が、金、白金、銀、銅、錫、ロジウム、パラジウムまたはイリジウムから選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載の紫外線感知発色素子。

【請求項 9】 マトリックスが酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリルースチレンコポリマーから選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載の紫外線感知発色素子。

【請求項 10】 シートまたはテープがセロファン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩

化ビニリデンから選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 3 ～ 5 に記載の紫外線感知発色素子。

【請求項 11】 紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布、乾燥してゲル化することにより、紫外線感知発色材料を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成の紫外線感知発色素子の製造方法。

10 【請求項 12】 紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した樹脂を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布して固化することにより紫外線感知発色材料を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成の紫外線感知発色素子の製造方法。

【請求項 13】 紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布してゲル化し、さらに 2 枚の少なくとも 1 枚が光学的に透明なシートの間に設置し挟み込んだ構成の紫外線感知発色素子の製造方法。

【請求項 14】 紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した樹脂を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に保持して加熱固化し、さらに 2 枚の少なくとも 1 枚が光学的に透明なシートの間に設置し挟み込んだ構成の紫外線感知発色素子の製造方法。

30 【請求項 15】 紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを加水分解と加熱によりゲルとし、さらにこのゲルを粉砕して粉末状とし、この粉末を下部シートに塗布あるいは印刷した後、光学的に透明な上部シートで挟み込み固定したことを特徴とする紫外線感知発色素子の製造方法。

【請求項 16】 紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを加水分解と加熱によりゲルとし、このゲルを粉砕して粉末にした後、さらに加圧成形によりタブレット状とし、このタブレットを下部シートと光学的に透明な上部シートで挟み込み固定したことを特徴とする紫外線感知発色素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射により生成した金属微粒子の表面プラズモン吸収に基づく発色を利用した紫外線感知発色素子に関するものであり、紫外線の照射の有無や強度の測定を行うことができ、紫外線検出装置単体としてだけでなく、紫外線を検出するこ

とにより皮膚ガン等の紫外線に起因するであろう病気の予防装置や紫外線が照射されることが好まれない分野へのセンサーとして応用できるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、金属微粒子の表面プラズモン吸収を利用した紫外線感知発色素子としては、特開平10-111174号公報に開示されているものがある。

【0003】この技術は、金属イオンをマトリックスに分散してなる紫外線感知発色材料が基体上に構成されたものであり、紫外線暴露により、金属イオンが光還元され金属原子となり、更にマトリックス中を拡散凝集することにより金属微粒子へと成長することによる発色を利用している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の紫外線感知発色素子では、次のような課題がある。すなわち、素子の発色の有無により、紫外線暴露履歴の有無を判別することは可能であるが、素子の紫外線に対する感度および信頼性に関しては十分ではない。

【0005】そこで本発明は、上記の問題点を解決すべく、紫外線に対する感度と信頼性が高く、均一性に優れた紫外線感知発色素子の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属イオンがガラスや樹脂からなるマトリックス物質に分散された構成からなり、上記金属イオンが、紫外線の照射により不可逆的に凝集、成長し、金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を、化学的に不活性な物質で被覆した紙あるいは繊維に担持した形態の紫外線感知発色素子である。この紫外線感知発色材料は、紫外線を未照射の時には黄色透明であるが、紫外線を照射時には不可逆的に効率良く発色する紫外線感知発色素子を提供することを目的とする。従って本発明の紫外線感知発色素子を用いることにより、紫外線光源の強度の測定や太陽光中の紫外線強度を容易に迅速に知ることができる。

【0007】この課題を解決するために、本発明の第1の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を無機物質で被覆した紙あるいは繊維に担持したものである。

【0008】また、本発明の第2の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持したものである。

【0009】また、本発明の第3の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を無機

物質で被覆した紙あるいは繊維に担持したものである。

【0010】また、本発明の第4の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持し、さらにこの紫外線感知発色材料上に光学的に透明なシートあるいはテープを設置したものである。

【0011】また、本発明の第5の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となる粉末状またはタブレット状の紫外線感知発色材料を少なくとも片方が光学的に透明なシートあるいはテープに挟み込んで設置したものである。

【0012】また、本発明の紫外線感知発色素子において、被覆した無機物質が酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。また、被覆した樹脂がフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリルースチレンコポリマー、及び澱粉のりから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0013】また、金属イオンが、金、白金、銀、銅、錫、ロジウム、パラジウムまたはイリジウムのイオンから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。また、マトリックスが酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリルースチレンコポリマーから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0014】また、シートまたはテープがセロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0015】次に、本発明の第1の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて微小金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布してゲル化し、前記アルコールを含んだゲルに紫外線を照射して生成した微小金属微粒子をマトリックス中に分散させた紫外線感知発色材料を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成を備えたものである。

【0016】また、本発明の第2の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した樹脂を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布して固化することにより紫外線感知発色材料を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成を備えたものである。

【0017】また、本発明の第3の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布してゲル化し、さらに2枚の少なくとも1枚が光学的に透明なシートの間に設置し挟み込んだ構成を備えたものである。

【0018】また、本発明の第4の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した樹脂を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に保持して加熱固化し、さらに2枚の少なくとも1枚が光学的に透明なシートの間に設置し挟み込んだ構成を備えたものである。

【0019】また、本発明の第5の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを加水分解と加熱によりゲルとし、さらにこのゲルを粉碎して粉末状とし、この粉末を下部シートに塗布あるいは印刷した後、光学的に透明な上部シートで挟み込み固定した構成を備えたものである。

【0020】また、本発明の第6の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを加水分解と加熱によりゲルとし、このゲルを粉碎して粉末にした後、さらに加圧成形によりタブレット状とし、このタブレットを下部シートと光学的に透明な上部シートで挟み込み固定した構成を備えたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図1を用いて説明する。

【0022】図1は、作製した粉末状の紫外線感知発色素子の構成断面を示したものであり、図1(a)において、0は金属イオン、2はマトリックスであるガラスあるいは樹脂、(b)において、1は金属微粒子、2はマトリックスであるガラスあるいは樹脂である。

【0023】以上のように構成された紫外線感知発色素子は、図1(a)に示すように、紫外線が当たらない場合には金属イオン0がマトリックス2中に生成しているため塩化金イオンの場合には黄色透明である。一方、紫外線の照射により、金属イオンが光還元され金属原子となり、更にマトリックス中を拡散凝集することにより不可逆的に成長して大きくなり、金属微粒子の表面プラズモン吸収に基づく発色が顕著に見られるようになる。

【0024】また、マトリックス中の金属イオン濃度は、特に限定するものではないが、光還元が容易な、また、微粒子の凝集等が生じ難い、0.001~20 mol %程度、好ましくは0.01~10 wt %程度がよい。凝集が生じた場合は、材料の一部分だけが濃く発色

することになり、紫外線照射が確実にあったかどうかを確認することはできない。

【0025】また、紫外線照射後の金属微粒子の平均粒径は、種類により異なるが、例えば通常1 nm~50 nmの範囲が好ましく、特に粒径の分布を小さくして均一な着色のためには3 nm~30 nmの範囲がより好ましい。

【0026】また、基体に塗布、担持する紫外線感知発色材料の担持量は、特に限定するものではないが、発色が顕著にわかる0.1 g/m²~100 g/m²の範囲が好ましく、特に基体との良好な付着性が得られる2 g/m²~50 g/m²がより好ましい。

【0027】また、金属イオンが、金、白金、銀、銅、錫、ロジウム、パラジウムまたはイリジウムイオンから選ばれる少なくとも1つであるという本発明の好ましい例によれば、これらの金属は、表面プラズモン吸収に基づく発色を示し、他の金属に比べて酸素やその他の不純物による影響を受け難く、比較的純粋な金属微粒子を析出させることができるので、優れた紫外線感知発色特性を示す材料を実現することが可能となる。

【0028】また、本発明において、ゾルーゲル法を用いて作製するマトリックスや基体表面を被覆するセラミックス材料としては、化学的に安定でありかつ光学的に広い波長範囲で透明なシリカゲル、アルミナゲル、チタニアゲルが好ましい。前記ゾルーゲル法とは、ゾル状の金属の低級アルコキシドを加水分解し、ゲル化させ、加熱することによりガラスあるいはセラミックス状にする方法である。

【0029】代表的な金属アルコキシドの具体例をあげると、シリコンのメトキシドやエトキシド等のシリコンの低級アルコキシド類、アルミニウムのメトキシドやエトキシド等のアルミニウムの低級アルコキシド、あるいはチタンのメトキシドやエトキシド等のチタンの低級アルコキシド類があげられる。また、ゾルの分散媒としては水および/またはメタノール、エタノール、プロパノールあるいは二価アルコールのエチレングリコール、プロピレングリコールを用い、通常触媒として塩酸やアンモニアを加えて加水分解する。さらに、基体表面を被覆するガラスの量は0.5 g/m²~100 g/m²の範囲が好ましく、特に基体表面を完全に被覆して基体からの化学物質の悪影響を防ぐとともに良好なガラスの付着性を得るためには、2 g/m²~30 g/m²の被覆量がより好ましい。

【0030】また、マトリックスや基体表面を被覆する樹脂は、化学的に安定であり、アルコールや水分を含有することが可能で、均一に大きな面積を被覆することのできるポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリル/スチレン共重合ポリマー、フッ素樹脂を用いることが好ましい。さらに、基体表面を被覆する樹脂の量は、0.1

$\text{g/m}^2 \sim 150 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、特に基体表面を完全に被覆して基体からの化学物質の悪影響を防ぐためには、 $1 \text{ g/m}^2 \sim 40 \text{ g/m}^2$ の被覆量がより好ましい。

【0031】また、金属イオン源になる金属塩としては、 HAuCl_4 、 KAuCl_4 、 NaAuCl_4 、 H_2PtCl_6 、 AgClO_4 、 CuCl_2 、 SnCl_2 、 IrCl_3 、 RhCl_3 、 PdCl_2 が好ましい。

【0032】また、紫外線感知発色素子の上部に設置するシートまたはテープは、紫外線透過率が高く、耐湿性に優れたセロハン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを用いることが好ましい。

【0033】図2は作製した紫外線感知発色素子の構成断面の一例を示したものであり、図2において、3は金属イオンとマトリックスからなる紫外線感知発色材料、4は紫外線透過性に優れたシートあるいはテープ、5は耐湿性に優れたシートあるいはテープである。

【0034】また、図3は作製した紫外線感知発色材料の他の構成例の構成断面を示したものであり、図3において、金属イオン0とマトリックス2からなる紫外線感知発色材料が紙や繊維からなる基材7表面に形成された無機物や樹脂からなる被覆層6の上に形成されている。

【0035】また、図4は作製した紫外線感知発色材料の他の構成例の構成断面を示したものであり、図4にお*

*いて、金属イオン0とマトリックス2からなる発色材料が紙や繊維からなる基材7に形成された無機物や樹脂からなる被覆層6の上に形成されており、さらに発色材料の保護層として、紫外線透過性に優れたシートあるいはテープからなる保護層8が形成されている。

【0036】

【実施例】以下本発明の具体的実施例について説明する。

【0037】（実施例1）（表1）に示した金属アルコキシド、溶媒等の原料を混合してゾルAを調製した。このゾルAを図3に示したようにイオン交換用濾紙7に塗布し、室温で30分乾燥後、 80°C で10分間（大気中）乾燥することによりゲル化して濾紙をシリカ6で被覆した。被覆したガラスの量は 20 g/m^2 であった。さらに、表1に示した原料に KAuCl_4 を SiO_2 に対してAuイオンが0.05 mol %になるように添加後攪拌してゾルBを調製した。このゾルBを、濾紙をシリカで被覆したイオン交換用濾紙に塗布し、室温で30分乾燥後、 60°C で1時間大気中で乾燥することによりゲル化して、シリカで被覆した濾紙にAuイオン0とシリカマトリックス2から構成される紫外線感知発色材料を担持した。担持量は 18 g/m^2 であった。

【0038】

【表1】

原 料	配 合 (g)
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20
H_2O	30
HCl	1

【0039】そして、エチレン-酢酸ビニルポリマー樹脂シート／アルミニウム箔／ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は 32°C であった。すると、20分で発色（茶色がかった紫色）が始まり45分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0040】このような KAuCl_4 の光還元反応は、エチレングリコールが存在しない場合には非常に起こり

にくく実使用には適さなかった。また、生成したAu微粒子の平均粒径は5～10nmであり粒径分布も小さいことがわかった。また、この試料の吸収スペクトルにはAu微粒子の表面プラズモン吸収に基づく525nmにピークが見られた。マトリックスにシリカを用いると、紫外線感知発色素子は安定性に優れており、またコスト的にも非常に有利である。

【0041】上記工程において KAuCl_4 の代わりに NaAuCl_4 や HAuCl_4 を用いても上記と同様なAu微粒子の生成が確認された。

【0042】また、（表1）に示した組成の金属アルコキシド混合溶液に HAuCl_4 を SiO_2 に対してAuが0.01 mol %、0.05 mol %、0.1 mol %になるように添加後攪拌して、前記と同様な方法により、紫外線感知発色素子を得た。このようにして作製した紫外線感知発色素子を上記と同様、ビール瓶に被覆したシートの外側表面に張り付けた。そして、このビール瓶を太陽光の下に3時間放置した。すると、Auが0.01 mol %の試料では、約1.5時間後に茶色

の発色が明瞭に見られたのに対して、Auが0.05 mol%の試料では、20分で、また、0.1 mol%の試料では、3分で発色が明瞭に見られた。このように、Auの分散量の違いにより紫外線感知の感度を制御することができる。また、(表1)に示した組成のゾルを用いて、同様な方法により、Auが0.05 mol%、厚さ250 μ mの紫外線感知発色素子を得た。このようにして作製した紫外線感知発色素子を上記と同様、ビール瓶に被覆したシートの外側表面に両面接着剤を用いて張り付けた。そして、このビール瓶を太陽光の下に1時間(25℃)放置では、茶色であったの対し、屋外の日陰に1時間(25℃)放置では紫色に、また、室内の直射日光が当たらないところに1時間(25℃)放置では、薄い赤紫色の発色が見られた。このように、紫外線強度の違いにより、発色の色調を変化させることが可能である。

【0043】また、(表1)のゾル溶液の中でSi(OC_2H_5)₄をAl(OC_2H_5)₃にした場合にも、上記と同様な方法で紫外線感知発色素子を得た。そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートでビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径6 mmの円形に加工した紫外線感知発色材料をエポキシ系接着剤を用いて接着した。このビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。気温は29℃であった。すると、25分で発色(茶色がかった紫色)が始まり50分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色したAu微粒子/アルミナゲルからなる紫外線感知発色材料部分の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0044】また、(表1)のゾル溶液の中でSi(OC_2H_5)₄をTi(OC_2H_5)₄にした場合には、上記と同様な方法で厚さ300 μ mの薄い黄色を呈した濾紙を得た。そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートでビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径6 mmの円形に加工した紫外線感知発色素子をエポキシ系接着剤を用いて接着した。このビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。気温は29℃であった。すると、25分で発色(茶色がかった紫色)が始まり50分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色したAu微粒子/チタニアゲルからなる

紫外線感知発色部分の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0045】また、(表1)のゾル溶液の中で表1のゾル溶液の中でHAuCl₄の代わりに、H₂PtCl₆、AgClO₄、CuCl₂、SnCl₂、IrCl₃、RhCl₃、PdCl₂を用いても、上記と同様な方法で紫外線感知発色素子を得た。そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートでビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径6 mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を接着剤を用いて接着した。このビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。気温は29℃であった。すると、10~40分で発色が始まり、それぞれの金属微粒子固有な色に発色した。これは太陽光中の紫外線により、金属イオンが還元され、時間とともに金属微粒子が成長したことによる微粒子固有の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色部分の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0046】また、種々の金属微粒子の中では、Au微粒子を用いた紫外線感知発色素子による発色が最もコントラストが高く鮮明であった。本実施例では、基体にイオン交換用濾紙を用いたが、定性濾紙、定量濾紙、硝子繊維濾紙、シリカ繊維濾紙、マニラ麻を原料に抄紙した紙、あるいは木綿製の布を使用しても同様な効果を得ることができた。

【0047】(実施例2)平均重合度1000のポリビニルアルコール(PVA)を熱湯に溶かして作製したPVA水溶液を図3に示したようにイオン交換用濾紙7に塗布し、室温で30分乾燥後、70℃で30分間(大気中)乾燥することにより固化して濾紙表面をPVA6で被覆した。被覆したPVAの量は11 g/m²であった。さらに、表1(実施例1)に示した原料にKAuCl₄をSiO₂に対してAuイオンが0.05 mol%になるように添加後攪拌してゾルを調製した。このゾルを濾紙表面をPVAで被覆したイオン交換用濾紙に塗布し、室温で30分乾燥後、60℃で1時間大気中で乾燥することによりゲル化して、PVAで被覆した濾紙にAuイオン0とシリカマトリックス2から構成される紫外線感知発色材料を担持した。担持量は15 g/m²であった。この濾紙に担持した紫外線感知発色素子は薄い黄色であった。

【0048】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、

このシートの外側表面に直径10mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、15分で発色(茶色がかった紫色)が始まり40分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0049】また、比較例として、濾紙にPVAを被覆せずに上記と同様な紫外線感知発色素子を作製したところ、実施例と比較して発色の不均一性や、紫外線照射による発色開始時間のばらつきが見られた。これは濾紙の表面形状の不均一性や含有不純物あるいは水分の影響によるためであると考えられる。

【0050】上記工程においてKAuCl₄の代わりにNaAuCl₄やHAuCl₄を用いても上記と同様なAu微粒子の生成が確認された。

【0051】また、基体表面を被覆したPVA樹脂の代わりに、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリル/スチレン共重合ポリマー、フッ素樹脂を用いても同様な特性の紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0052】また、(表1)のゾル溶液の中で表1のゾル溶液の中でKAuCl₄の代わりに、H₂PtCl₆、AgClO₄、CuCl₂、SnCl₂、IrCl₃、RhCl₃、PdCl₂を用いても、上記と同様な方法で紫外線感知発色素子を得た。そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートでビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径6mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を接着剤を用いて接着した。このビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。気温は29℃であった。すると、10~50分で発色が始まり、それぞれの金属微粒子固有な色に発色した。これは太陽光中の紫外線により、金属イオンが還元され、時間とともに金属微粒子が成長したことによる微粒子固有の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色部分の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0053】また、種々の金属微粒子の中では、Au微粒子を用いた紫外線感知発色素子による発色が最もコン

トラストが高く鮮明であった。本実施例では、基体にイオン交換用濾紙を用いたが、定性濾紙、定量濾紙、硝子繊維濾紙、シリカ繊維濾紙、マニラ麻を原料に抄紙した紙、あるいは木綿製の布を使用しても同様な効果を得ることができた。

【0054】(実施例3) 実施例1の(表1)に示した金属アルコキシド、溶媒等の原料を混合してゾルを調製した。このゾルを図3に示したようにイオン交換用濾紙7に塗布し、室温で60分乾燥後、80℃で10分間(大気中)乾燥することによりゲル化して濾紙表面をシリカ6で被覆した。被覆したガラスの量は15g/m²であった。さらに、平均重合度1000のポリビニルアルコール(PVA)とエチレングリコール(PVAに対して重量比で20%)を熱湯に溶かして調製したPVA水溶液に、AuイオンをPVAに対して0.01mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌して紫外線感知発色材料を作製した。このPVA溶液を前記表面をシリカで被覆したイオン交換用濾紙に塗布し、室温で30分乾燥後、80℃で1時間大気中で乾燥することにより、PVAで被覆した濾紙に金イオン0とシリカマトリックス2から構成される紫外線感知発色材料を担持した。担持量は18g/m²であった。この濾紙に担持した紫外線感知発色素子は薄い黄色であった。

【0055】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、10分で発色(茶色がかった紫色)が始まり30分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0056】また、比較例として、濾紙にガラスを被覆せずに上記と同様な紫外線感知発色素子を作製したところ、実施例と比較して発色の不均一性や、紫外線照射による発色開始時間のばらつきが見られた。これは濾紙の表面形状の不均一性や含有不純物あるいは水分の影響によるためであると考えられる。

【0057】また、基体表面を被覆したSiO₂の代わりにAl₂O₃あるいはTiO₂を用いてもSiO₂と同様な効果を得ることができた。

【0058】また、マトリックスとなるPVA樹脂の代

わりに、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリル/スチレン共重合ポリマー、フッ素樹脂を用いてもPVA樹脂と同様な効果を示す紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0059】また、比較例として、濾紙にガラスを被覆せずに上記と同様な紫外線感知発色素子を作製したところ、実施例と比較して発色の不均一性や、紫外線照射による発色開始時間のばらつきが見られた。これは濾紙の表面形状の不均一性や含有不純物あるいは水分の影響によるためであると考えられる。

【0060】本実施例では、基体にイオン交換用濾紙を用いたが、定性濾紙、定量濾紙、硝子繊維濾紙、シリカ繊維濾紙、マニラ麻を原料に抄紙した紙、あるいは木綿製の布を使用しても同様な効果を得ることができた。

【0061】(実施例4) 平均分子量1000のポリアクリル酸(PAA)をイオン交換水に溶かして作製したPAA水溶液を図3に示したようにイオン交換用濾紙7に塗布し、室温で30分乾燥後、80℃で30分間(大気中)乾燥することにより固化して濾紙表面をPAA6で被覆した。被覆したPAAの量は16g/m²であった。さらに、実施例3と同様な方法により、平均重合度1000のポリビニルアルコール(PVA)とエチレングリコール(PVAに対して重量比で20%)を熱湯に溶かして調製したPVA水溶液に、PVAに対してAuイオンをPVAに対して0.01mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌して紫外線感知発色材料を作製した。このPVA溶液を前記表面をPAAで被覆したイオン交換用濾紙に塗布し、室温で30分乾燥後、80℃で1時間大気中で乾燥することにより、PAAで被覆した濾紙に金イオン0とPVAマトリックス2から構成される紫外線感知発色材料を担持した。担持量は17g/m²であった。この濾紙に担持した紫外線感知発色素子は薄い黄色であった。

【0062】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、15分で発色(茶色がかった紫色)が始まり35分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0063】また、濾紙を被覆するPAA樹脂の代わりに、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、アクリロニトリル/スチレン共重合ポリマー、フッ素樹脂を用いてもPAA樹脂と同様な効果を示す紫外線感知発色素子感を得ることができた。

【0064】また、マトリックスとなるPVA樹脂の代わりに、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリル/スチレン共重合ポリマー、フッ素樹脂を用いてもPVA樹脂と同様な効果を示す紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0065】また、比較例として、濾紙に樹脂を被覆せずに上記と同様な紫外線感知発色素子を作製したところ、実施例と比較して発色の不均一性や、温度変化による発色開始時間のばらつきが見られた。これは濾紙の表面形状の不均一性や含有不純物あるいは水分の影響によるためであると考えられる。

【0066】本実施例では、基体にイオン交換用濾紙を用いたが、定性濾紙、定量濾紙、硝子繊維濾紙、シリカ繊維濾紙、マニラ麻を原料に抄紙した紙、あるいは木綿製の布を使用しても同様な効果を得ることができた。

【0067】(実施例5) 実施例1及び3と同様な方法により、図4に示すようにシリカガラス6を20g/m²被覆した濾紙7に(1)エチレングリコール(シリカに対して重量比で20%)とAuイオンをシリカに対して0.01mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌してシリカマトリックスからなる紫外線感知発色材料を作製した。(1)と同様な方法で、(2)として、エチレングリコール(PVAに対して重量比で20%)とAuイオンをシリカに対して0.01mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌してPVAマトリックスからなる紫外線感知発色材料を作製した。紫外線感知発色材料の担持量は(1)では14g/m²、(2)では16g/m²であった。この濾紙に担持した感熱発色素子はともに薄い黄色であった。このようにして作製した素子の表面に市販のセロハンテープ8を張り、保護層とした。

【0068】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、9分で発色(茶色がかった紫色)が始まり30分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが

輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0069】また、比較例として、紫外線感知発色材料の表面にセロハンテープを張っていない紫外線感知発色素子を作製したところ、実施例と比較して結露や多湿条件下では発色の不均一性や、温度変化による発色開始時間のばらつきが見られた。これは濾紙の表面形状の不均一性や含有不純物あるいは水分の影響によるためであると考えられる。

【0070】また、セロハンテープの代わりにシートまたはテープ状のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを用いても上記とほぼ同様な特性を有する紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0071】また、シリカガラス6を20 g/m²被覆した濾紙7の代わりにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを基材に用いても上記と同様な特性を有する紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0072】（実施例6）実施例2及び4と同様な方法により、図4に示すように樹脂（PVAまたはPAA）6を18 g/m²被覆した濾紙7に（1）エチレングリコール（シリカの重量比で20%）とAuイオンをPVAまたはPAAに対して0.01 mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌してシリカマトリックスからなる紫外線感知発色材料と（2）エチレングリコール（PVAに対して重量比で20%）と0.01 mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌してPVAマトリックスからなる紫外線感知発色材料を作製した。担持量は（1）では15 g/m²、（2）では17 g/m²であった。この濾紙に担持した紫外線感知発色素子はともに薄い黄色であった。このようにして作製した素子の表面に市販のセロハンテープ8を張り、保護層とした。

【0073】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート／アルミニウム箔／ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10 mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、13分で発色（茶色がかった紫色）が始まり35分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状

態を知ることができる。

【0074】また、比較例として、紫外線感知発色材料の表面にセロハンテープを張っていない紫外線感知発色素子を作製したところ、実施例と比較して結露や多湿条件下では発色の不均一性や、温度変化による発色開始時間のばらつきが見られた。これは濾紙の表面形状の不均一性や含有不純物あるいは水分の影響によるためであると考えられる。

【0075】また、セロハンテープの代わりにシートまたはテープ状のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを用いても上記とほぼ同様な特性を有する紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0076】また、樹脂（PVAまたはPAA）6を18 g/m²被覆した濾紙7の代わりにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを基材に用いても上記と同様な特性を有する紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0077】（実施例7）実施例1と同様な方法により、エチレングリコール（シリカに対して重量比で20%）とAuイオンをシリカに対して0.01 mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌してシリカマトリックスからなる紫外線感知発色材料を粉碎して粉末状とした後、図2に示すように粉末状の感熱発色材料3をポリエチレン製のシート5に塗布し、さらにその上部に市販のセロハンテープ4を張り紫外線感知発色材料をシートとテープで挟み込んだ構成の紫外線感知発色素子を作製した。

【0078】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート／アルミニウム箔／ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10 mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、16分で発色（茶色がかった紫色）が始まり37分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0079】また、比較例として、紫外線感知発色材料の表面にセロハンテープを張っていない紫外線感知発色素子を作製したところ、実施例と比較して結露や多湿条件下では発色の不均一性や、温度変化による発色開始時間のばらつきが見られた。これは濾紙の表面形状の不均

一性や含有不純物あるいは水分の影響によるためであると考えられる。

【0080】また、セロハンテープの代わりにシートまたはテープ状のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを用いても上記とほぼ同様な特性を有する紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0081】（実施例8）実施例1と同様な方法により、エチレングリコール（シリカに対して重量比で20%）とAuイオンをシリカに対して0.01mol%になるようにKAuCl₄を添加後攪拌してシリカマトリックスからなる紫外線感知発色材料を粉碎して粉末状とした後、図2に示すようにプレス成形してタブレット状の感熱発色材料3とした後、ポリエチレン製のシート5と市販のセロハンテープ4の間に設置して図2に示すようにさらにプレス成形してタブレット状の紫外線感知発色材料3とした後、ポリエチレン製のシート5と市販のセロハンテープ4の間に設置して紫外線感知発色材料をシートとテープで挟み込んだ構成の紫外線感知発色素子を作製した。

【0082】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、15分で発色（茶色がかった紫色）が始まり36分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0083】また、セロハンテープの代わりにシートまたはテープ状のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを用いても上記とほぼ同様な特性を有する紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0084】（実施例9）実施例3と同様な方法により、エチレングリコール（PVAに対して重量比で20%）とAuイオンをPVAに対して0.01mol%になるようにKAuCl₄を含んだPVA溶液を円筒形の容器（直径1cm、深さ2mm）に入れ、室温で30分乾燥後、60℃で1時間大気中で乾燥することにより固化して、図2に示したようにPVAマトリックスからなるタブレット状の紫外線感知発色材料3を作製した後、

ポリエチレン製のシート5と市販のセロハンテープ4の間に設置して紫外線感知発色材料をシートとテープで挟み込んだ構成の紫外線感知発色素子を作製した。

【0085】そして、エチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂シート/アルミニウム箔/ポリエチレンシートの3層構造からなるシートを用いてビール瓶の一部を覆い、このシートの外側表面に直径10mmの円形に加工した紫外線感知発色素子を両面テープを用いて接着した。このようにして、紫外線感知発色素子を貼付したビール瓶を屋外の太陽光の当たる場所に1時間放置した。屋外の気温は32℃であった。すると、10分で発色（茶色がかった紫色）が始まり28分後には鮮明な茶色になった。これは太陽光中の紫外線により、塩化金酸イオンが還元され、時間とともにAu微粒子が成長したことにより微粒子の表面プラズモン吸収が明瞭になったためである。また、一度着色した紫外線感知発色素子の色は再度暗所に放置しても消えることはなかった。従って、ビールが輸送時あるいは保存時に紫外線に曝されていないかどうかを確認することが可能で、ビールの輸送、保存状態を知ることができる。

【0086】また、セロハンテープの代わりにシートまたはテープ状のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンを用いても上記とほぼ同様な特性を有する紫外線感知発色素子を得ることができた。

【0087】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の紫外線感知発色材料によれば、紫外線照射により、基体上に形成した金イオンが不可逆的に光還元され、金属微粒子に成長することにより発色し、紫外線の照射の有無や強度を感知する紫外線感知発色素子を提供することができる。

【0088】さらに具体的には、金属イオンがガラスや樹脂からなるマトリックス物質に分散された構成からなり、上記金属イオンが、紫外線の照射により不可逆的に凝集、成長し、金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を、化学的に不活性な物質で被覆した紙あるいは繊維に担持した形態の紫外線感知発色素子であり、紫外線を照射時には不可逆的に効率良く発色する紫外線感知発色素子を提供することができる。従って本発明の紫外線感知発色素子を用いることにより、紫外線光源の強度の測定や太陽光中の紫外線強度を容易に迅速に知る素子を提供することができる。

【0089】本発明の第1の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を無機物質で被覆した紙あるいは繊維に担持したものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

【0090】また、本発明の第2の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金

属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持したものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

【0091】また、本発明の第3の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を無機物質で被覆した紙あるいは繊維に担持したものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

【0092】また、本発明の第4の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となり発色する紫外線感知発色材料を樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持し、さらにこの紫外線感知発色材料上に光学的に透明なシートあるいはテープを設置したものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

【0093】また、本発明の第5の紫外線感知発色素子は、金属イオンとマトリックス物質から構成され、該金属イオンが、紫外線照射により不可逆的に凝集、成長して金属微粒子となる粉末状またはタブレット状の紫外線感知発色材料を少なくとも片方が光学的に透明なシートあるいはテープに挟み込んで設置したものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

【0094】また、本発明の紫外線感知発色素子において、被覆した無機物質が酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。また、被覆した樹脂がフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリルースチレンコポリマー、及び澱粉のりから選ばれる少なくとも1つである好ましい例によれば、このような物質は、物理的、化学的に比較的安定であり、しかも広い波長領域において光学的に透明であるため、よりコントラストの高い安定な紫外線感知発色材料を提供することができる。

【0095】また、金属イオンが、金、白金、銀、銅、錫、ロジウム、パラジウムまたはイリジウムのイオンから選ばれる少なくとも1つであるという本発明の好ましい例によれば、このような金属微粒子は、他の金属に比べて容易に微粒子化させることが可能で、また、酸化されにくく安定であり、また、表面プラズモン吸収に基づく顕著な発色を示すので、よりコントラストの高い安定な紫外線感知発色材料を提供することができる。

【0096】また、マトリックスが酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリアクリル酸、アクリロニトリルースチレンコポリマーから選ばれる少なくとも1つであるという本発明の好まし

い例によれば、このような物質は化学的に安定であり、均一な紫外線感知発色材料を提供することができる。

【0097】また、シートまたはテープがセロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンから選ばれる少なくとも1つである好ましい例によれば、このような物質は、物理的、化学的に比較的安定であり、しかも広い波長領域において光学的に透明であるため、よりコントラストの高い安定な紫外線感知発色材料を提供することができる。

10 【0098】次に、本発明の第1の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて微小金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布してゲル化し、前記アルコールを含んだゲルに紫外線を照射して生成した微小金属微粒子をマトリックス中に分散させた紫外線感知発色材料を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成を備えたものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

20 【0099】また、本発明の第2の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した樹脂を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布して固化することにより紫外線感知発色材料を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に担持した構成を備えたものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

30 【0100】また、本発明の第3の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に塗布してゲル化し、さらに2枚の少なくとも1枚が光学的に透明なシートの間に設置し挟み込んだ構成を備えたものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

40 【0101】また、本発明の第4の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した樹脂を無機物質または樹脂で被覆した紙あるいは繊維に保持して加熱固化し、さらに2枚の少なくとも1枚が光学的に透明なシートの間に設置し挟み込んだ構成を備えたものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

50 【0102】また、本発明の第5の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを加水分解と加熱によりゲルとし、さらにこのゲルを粉碎して粉末状とし、この粉末を下部シートに塗布あるいは印刷した後、光学的に透明な上部シートで挟み込み固定した構成を備えた

ものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

【0103】また、本発明の第6の紫外線感知発色素子の製造方法は、紫外線とアルコールにより還元されて金属微粒子となる金属イオンを含有した金属アルコキシドと水とアルコールからなる混合ゾルを加水分解と加熱によりゲルとし、このゲルを粉砕して粉末にした後、さらに加圧成形によりタブレット状とし、このタブレットを下部シートと光学的に透明な上部シートで挟み込み固定した構成を備えたものであり、信頼性の高い紫外線感知発色素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における紫外線感知発色材料の断面模式図

【図2】本発明の実施の形態における紫外線感知発色素*

*子の断面模式図

【図3】本発明の実施の形態における紫外線感知発色素子の断面模式図

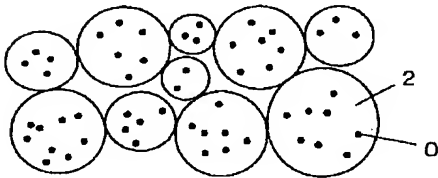
【図4】本発明の実施の形態における紫外線感知発色素子の断面模式図

【符号の説明】

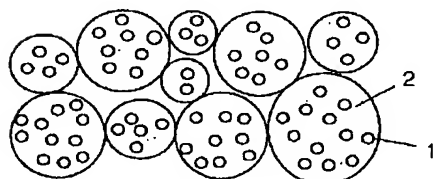
- 0 金属イオン
- 1 金属微粒子
- 2 マトリックス材料
- 3 紫外線感知発色材料
- 4 テープ
- 5 シート
- 6 被覆層
- 7 基体
- 8 保護層

【図1】

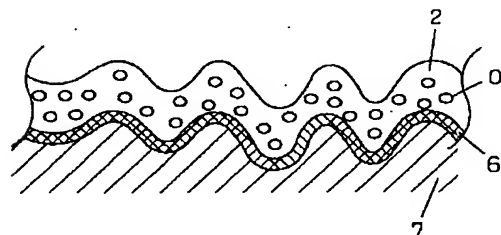
(a)



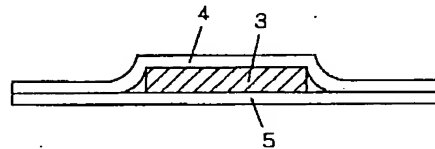
(b)



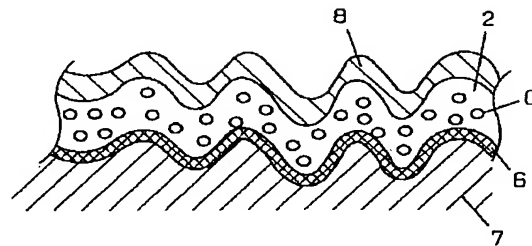
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小原 直樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 2G065 AA04 AA15 AB05 BA25 DA10
DA20